

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-328472

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/037

C08G 73/10

G03F 7/004

G03F 7/022

H01L 21/027

H01L 21/312

(21)Application number : 2002-041308

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 19.02.2002

(72)Inventor : SUWA MITSUFUMI  
MIYOSHI KAZUTO  
TOMIKAWA MASAO

(30)Priority

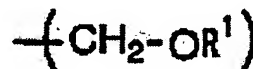
Priority number : 2001049951

Priority date : 26.02.2001

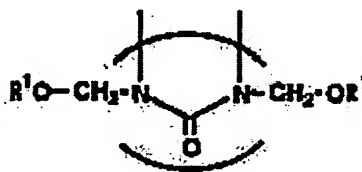
Priority country : JP

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN PRECURSOR COMPOSITION, ELECTRONIC PARTS  
USING THE SAME AND DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkali  
developable positive photosensitive resin precursor  
composition.SOLUTION: The positive photosensitive resin precursor  
composition contains (a) a polyamic ester and/or polyamic  
acid polymer soluble in an aqueous alkali solution, (b1) a  
phenolic hydroxyl-containing thermally crosslinkable  
compound containing a methylol group substituted by an  
organic group R1 and represented by the formula  $-(CH_2-OR_1)$   
(where R1 is not H) or (b2) a thermally crosslinkable  
compound containing a urea-base organic group substituted  
by organic groups R1 and represented by formula (2) and (c)  
an esterified quinonediazido compound.

式(1)



式(2)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-328472  
(P2002-328472A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/037		G 0 3 F 7/037	2 H 0 2 5
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 5 F 0 5 8
7/022		7/022	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/312	D

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-41308 (P2002-41308)  
(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-49951 (P2001-49951)  
(32) 優先日 平成13年2月26日 (2001. 2. 26)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 諏訪 充史  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 三好 一登  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 富川 真佐夫  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂前駆体組成物及びそれを用いた電子部品ならびに表示装置

(57) 【要約】

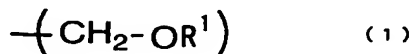
【課題】 アルカリ現像可能なポジ型の感光性樹脂前駆体組成物を提供する。

【解決手段】 (a) と、(b 1) または (b 2) と、(c) を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

(a) アルカリ水溶液に可溶性のポリアミド酸エステルおよび/またはポリアミド酸ポリマー。

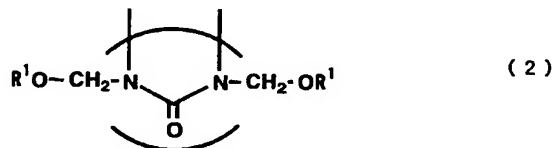
(b 1) フェノール性水酸基含有熱架橋性化合物であって、一般式 (1) で表される有機基 R<sup>1</sup> で置換されたメチロール基を含有する化合物 (但し、R<sup>1</sup> が水素原子の場合を除く)。

【化1】



(b 2) 熱架橋性化合物であって、一般式 (2) で表される有機基 R<sup>1</sup> で置換された尿素系有機基を含有する化合物。

【化2】



(c) エステル化したキノンジアジド化合物。

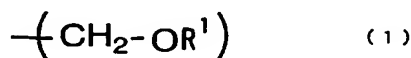
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) と、(b 1) または (b 2) と、(c) を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

(a) アルカリ水溶液に可溶性のポリアミド酸エステルおよび／またはポリアミド酸ポリマー。

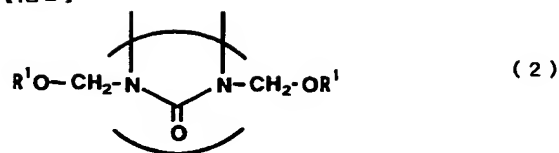
(b 1) フェノール性水酸基含有熱架橋性化合物であって、一般式 (1) で表される有機基  $R^1$  で置換されたメチロール基を含有する (但し、 $R^1$  が水素原子の場合を除く) 化合物。

## 【化 1】



(b 2) 熱架橋性化合物であって、一般式 (2) で表される有機基  $R^1$  で置換された尿素系有機基を含有する化合物。

## \* 【化 2】

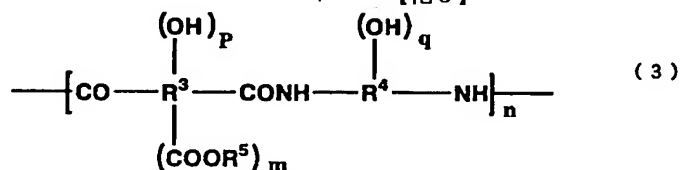


(c) エステル化したキノンジアド化合物。

【請求項 2】  $R^1$  が、炭素数 1 から 20 までのアルキル基、または、 $R^2\text{CO}$  基 ( $R^2$  は炭素数 1 から 20 までのアルキル基を示す) である請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

【請求項 3】 (a) 成分のポリマーが、一般式 (3) で表される構造単位を主成分とする請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

## \* 【化 3】

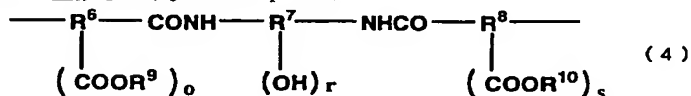


(式中、 $R^3$  は、少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 8 価の有機基、 $R^4$  は、少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 6 価の有機基、 $R^5$  は水素、または炭素数 1 から 20 までの有機基を示す。 $n$  は 10 から 100000 までの整数、 $m$  は 0 から 2 までの整数、 $p$ 、 $q$  は 0 から 4 までの整数を示す。ただし  $p +$  ※

※  $q > 0$  である。)

【請求項 4】 一般式 (3) の  $R^3$  ( $\text{COOR}^5$ )  $m$  ( $\text{OH}$ )  $p$  が、一般式 (4) で表されることを特徴とする請求項 3 記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

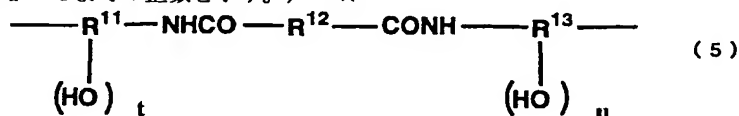
## 【化 4】



( $R^6$ 、 $R^8$  は炭素数 2 ~ 20 より選ばれる 2 価 ~ 4 価の有機基を示し、 $R^7$  は、炭素数 3 ~ 20 より選ばれる水酸基を有した 3 価 ~ 6 価の有機基を示し、 $R^9$ 、 $R^{10}$  は水素、炭素数 1 ~ 20 までの有機基を示す。 $o$ 、 $s$  は 0 から 2 までの整数、 $r$  は 1 ~ 4 までの整数を示す。) ★

★ 【請求項 5】 一般式 (3) の  $R^4$  ( $\text{OH}$ )  $q$  が、一般式 (5) で表されることを特徴とする請求項 3 記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

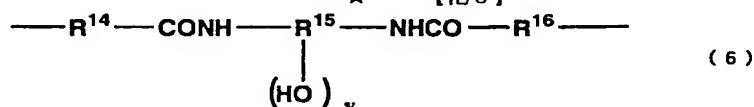
## 【化 5】



( $R^{11}$ 、 $R^{13}$  は炭素数 2 ~ 20 より選ばれる水酸基を有した 3 価 ~ 4 価の有機基を示し、 $R^{12}$  は炭素数 2 ~ 30 より選ばれる 2 価の有機基を示す。 $t$ 、 $u$  は 1 あるいは 2 の整数を示す。)

☆ 【請求項 6】 一般式 (3) の  $R^4$  ( $\text{OH}$ )  $q$  が、一般式 (6) で表されることを特徴とする請求項 3 記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

## ☆ 【化 6】

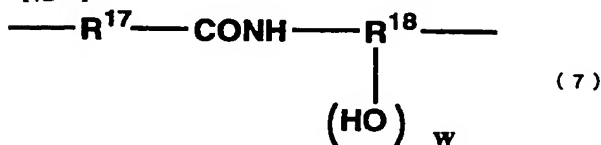


( $R^{14}$ 、 $R^{16}$  は炭素数 2 ~ 20 までの 2 価の有機基を示し、 $R^{15}$  は、炭素数 3 ~ 20 より選ばれる水酸基を有し

た3価～6価の有機基を示す。vは1～4までの整数を示す。）

【請求項7】一般式(3)の $R^4$  (OH) qが、一般式(7)で表されることを特徴とする請求項3記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

【化7】



( $R^{17}$ は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を示し、 $R^{18}$ は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。wは1～4までの整数を示す。)

【請求項8】請求項1～7いずれか記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、アルカリ現像液を用いて現像する工程および加熱処理する工程を含むレリーフパターンの製造法。

【請求項9】請求項8記載の製造法により得られるレリーフパターンを表面保護膜または層間絶縁膜として有する半導体用電子部品。

【請求項10】基板上に形成された第一電極と、第一電極を部分的に露出せしめるように第一電極上に形成された絶縁層と、第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置であって、前記絶縁層が請求項8記載の製造法により得られるレリーフパターンからなることを特徴とする有機電界発光素子用表示装置。

【請求項11】前記絶縁層が第一電極のエッジ部分を覆うように形成されることを特徴とする請求項10記載の表示装置。

【請求項12】絶縁層が第一電極を露出せしめる境界部分における前記絶縁層の断面が順テーパ形状であることを特徴とする請求項10記載の表示装置。

【請求項13】表示装置が、基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含む有機電界発光素子からなる表示装置であることを特徴とする請求項10記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに適した、紫外線で露光した部分がアルカリ水溶液に溶解するポジ型の感光性ポリイミド前駆体組成物及びそれを用いた電子部品、表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】露光した部分がアルカリ現像により溶解するポジ型の耐熱性樹脂前駆体組成物としては、ポリア

ミド酸にナフトキノンジアジドを添加したもの(特開昭52-13315号公報)、水酸基を有した可溶性ポリイミドにナフトキノンジアジドを添加したもの(特開昭64-60630号公報)、水酸基を有したポリアミドにナフトキノンジアジドを添加したもの(特開昭56-27140号公報)などが知られていた。

【0003】通常のポリアミド酸にナフトキノンジアジドを添加したものではナフトキノンジアジドのアルカリに対する溶解阻害効果よりポリアミド酸のカルボキシル基の溶解性が高いために、ほとんどの場合希望するパターンを得ることが出来ないという問題点があった。そこで、ポリアミド酸のアルカリ溶解性のコントロールにするために、ポリアミド酸のカルボキシル基を、エステル基で保護したポリアミド酸誘導体が開発された。しかしながら、このポリアミド酸誘導体にナフトキノンジアジドを添加したものでは、ナフトキノンジアジドのアルカリに対する溶解阻害効果が非常に大きくなり、ほとんどの場合、希望するパターンを得ることはできず、非常に大きな感度低下を招くという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これに対して、このポリアミド酸誘導体にナフトキノンジアジドを添加したものに、種々のフェノール性水酸基を有する化合物を添加することが検討されたが、この場合感度上昇は容易に達成されるが、ポリイミド膜を形成するキュアの過程において、該化合物が飛散してしまい、キュア後の収縮率を大きくするなどの弊害があり、この両特性を両立するには問題があった。

【0005】

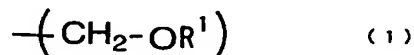
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、(a)と、(b1)または(b2)と、(c)を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

(a)アルカリ水溶液に可溶性のポリアミド酸エステルおよび/またはポリアミド酸ポリマー。

(b1)フェノール性水酸基含有熱架橋性化合物であって、一般式(1)で表される有機基 $R^1$ で置換されたメチロール基を含有する化合物(但し、 $R^1$ が水素原子の場合を除く)。

【0006】

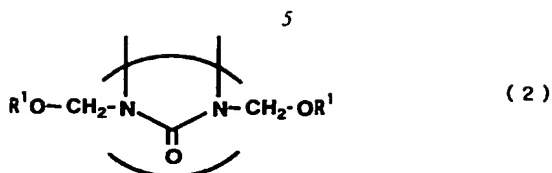
【化8】



【0007】(b2)熱架橋性化合物であって、一般式(2)で表される有機基 $R^1$ で置換された尿素系有機基を含有する化合物。

【0008】

【化9】



【0009】 (c) エステル化したキノンジアジド化合物。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は感度向上とキュア後の熱収縮を抑えるという両方の特性を両立するために、ポリイミド前駆体及びナフトキノンジアジド化合物に、特定の有機基を含有する熱架橋性化合物を添加することに特徴を有し、本発明によって得られた樹脂組成物が、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減\*

※りが少なく、かつ短時間に現像できること、さらに本発明で用いた熱架橋性化合物で架橋したことによってキュア後の収縮率を少なく押さえることができるものである。

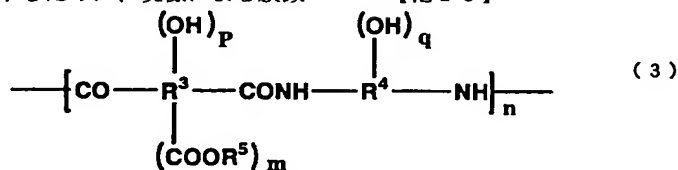
【0011】本発明におけるアルカリ水溶液に可溶性のポリアミド酸エステルおよび／またはポリアミド酸ポリマー (a) とは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。

【0012】本発明で使用されるポリマー (a) としては、一般式 (3) および／または下記一般式 (8) ～

(11) で表される構造単位を主成分とするポリマーである。

【0013】

【化10】

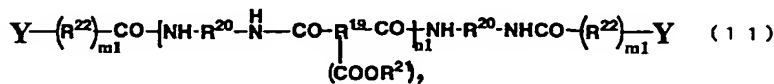
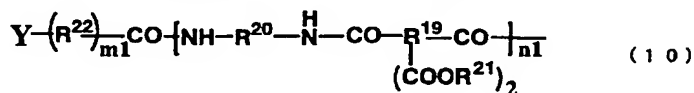
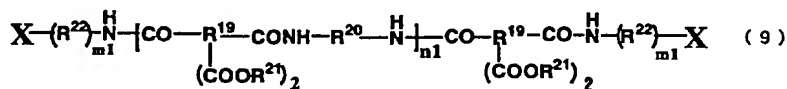
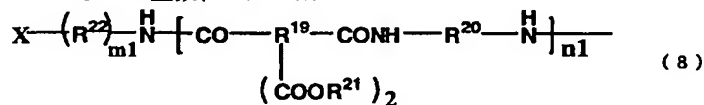


【0014】 (式中、 $\text{R}^3$ は、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から8価の有機基、 $\text{R}^4$ は、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、 $\text{R}^5$ は水素、または炭素数1から20までの有機基を示す。 $n$ は10から100000までの整数、 $m$ は0※

※から2までの整数、 $p$ 、 $q$ は0から4までの整数を示す。ただし $p+q>0$ である。)

【0015】

【化11】



【0016】式中 $\text{R}^{19}$ は4価の有機基、 $\text{R}^{20}$ は2から4価の有機基、 $\text{R}^{21}$ は水素、または炭素数1から20までの有機基、 $\text{R}^{22}$ は2価の有機基、X、Yは、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基より選ばれる基を少なくとも一つ有する2から8価の有機基を示す。 $n1$ は10から100000までの整数、 $m1$ は0から10までの整数を示す。

【0017】これらは、ポリマー主鎖内部またはポリマー主鎖末端に、ポリアミド酸由来のカルボキシル基以外

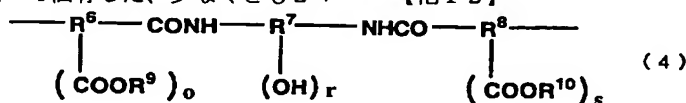
のアルカリ可溶性基を有しており、このアルカリ可溶性基の存在のために、アルカリ水溶液に対する溶解性がアルカリ可溶性基を有さないポリアミド酸よりも良好になる。

【0018】本発明における上記一般式 (3) は、ポリマー主鎖内部にポリアミド酸由来のカルボキシル基以外のアルカリ可溶性基を有するものに属する。

【0019】アルカリ可溶性基の中でも、特に、フェノール性水酸基がアルカリ水溶液に対する溶解性がより

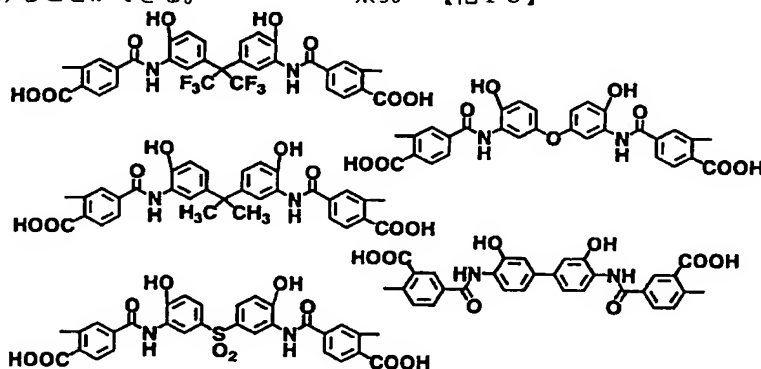
好ましい。また、一般式(3)は、フッ素原子を、式中に10重量%以上有することで、アルカリ水溶液で現像する際に、膜の界面に撥水性が適度に出るために、界面のしみこみなどが抑えられる。しかしながら、フッ素原子含有量が20重量%を越えると、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下すること、熱処理により環状構造にしたポリマーの耐有機溶媒性が低下すること、発煙硝酸に対する溶解性が低下するために好ましくない。このように、フッ素原子は10重量%以上20重量%以下含まれることが好ましい。

【0020】上記一般式(3)中、 $R^3$ は酸二無水物の構造成分を表しており、この酸二無水物は芳香族環を含



【0023】さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このような例として、フッ素原子を含んだ、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を含まない、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼンのアミノ基が結合したものなどを挙げることができる。

※30



【0027】また、アルカリに対する溶解性、感光性、耐熱性を損なわない範囲で、水酸基を有していないテトラカルボン酸、ジカルボン酸で変性することもできる。この例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエ

50

\*個以上の炭素原子を有する2価～8価の有機基であることが好ましく、炭素数6～30の3価または4価の有機基がさらに好ましい。

【0021】具体的には、一般式(4)に示されるような構造のものが好ましく、この場合、 $R^6$ 、 $R^8$ は得られるポリマーの耐熱性のため芳香族環を含んだものが好ましく、その中でも特に好ましい構造としてトリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレントリカルボン酸残基のようなものを挙げることができる。また $R^7$ は炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基が好ましい。

【0022】

【化12】

※【0024】また、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は同じでも異なっているもよく、水素、あるいは炭素数1～20までの有機基が良い。炭素数が20より大きくなるとアルカリ現像液に対する溶解性が低下する。o、sは1または2をあらわしており、rは1～4までの整数を表している。rが5以上になると、得られる耐熱性樹脂膜の特性が低下する。

【0025】一般式(3)の $R^3$ ( $\text{COOR}^5$ )<sub>m</sub>(OH)<sub>p</sub>が一般式(4)で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると、特にこれらに限定されないが、下記に示したような構造のものが挙げられる。

【0026】

【化13】

テトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。これらは、酸成分の50モル%以下の変性が好ましいが、さらに好ましくは30モル%以下である。50モル%以上の変性を行うと、アルカリに対する溶解性、感光性が損なわれる恐れ

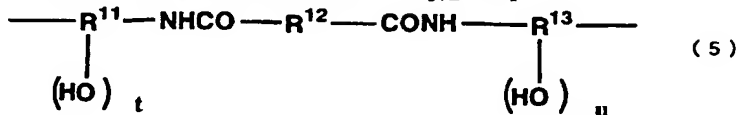
がある。

【0028】上記一般式(3)中、 $R^4$ はジアミンの構成成分を表している。この中で、 $R^4$ の好ましい例としては、得られるポリマーの耐熱性のため芳香族を有し、かつ水酸基を有するものが好ましく、具体的な例としてはフッ素原子を有した、ビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を有さない\*

\*い、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシ-ジアミノ-ピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジンなどの化合物や一般式(5)、(6)、(7)に示す構造のものをあげることができる。

【0029】

【化14】

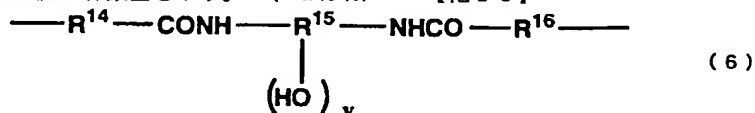


【0030】 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ は炭素数2~20より選ばれる水酸基を有した3価~4価の有機基を示し、 $R^{12}$ は炭素数2~30より選ばれる2価の有機基を示す。 $t$ 、 $u$ は※

※1あるいは2の整数を示す。

【0031】

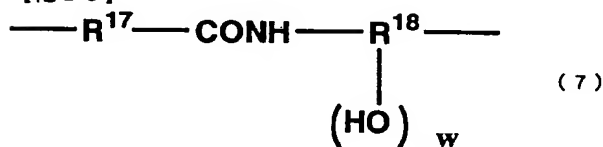
【化15】



【0032】 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ は炭素数2~20までの2価の有機基を示し、 $R^{15}$ は、炭素数3~20より選ばれる水酸基を有した3価~6価の有機基を示す。 $v$ は1~4までの整数を示す。

【0033】

【化16】



【0034】 $R^{17}$ は炭素数2~20より選ばれる2価の有機基を示し、 $R^{18}$ は、炭素数3~20より選ばれる水酸基を有した3価~6価の有機基を示す。 $w$ は1~4ま★

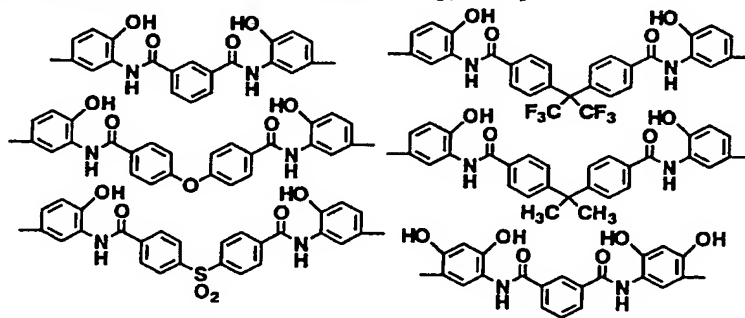
★での整数を示す。

20 【0035】この中で、一般式(5)の $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、一般式(6)の $R^{15}$ 、一般式(7)の $R^{18}$ は、得られるポリマーの耐熱性のため芳香族環、および水酸基を有した有機基が好ましい。一般式(5)の $R^{12}$ 、一般式(6)の $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、一般式(7)の $R^{17}$ は、得られるポリマーの耐熱性のため芳香族環を有した有機基が好ましい。また一般式(5)の $t$ 、 $u$ は1あるいは2の整数を示し、一般式(6)の $v$ 、一般式(7)の $w$ は1~4までの整数を示す。

【0036】一般式(3)の $R^4$ (OH) $q$ が一般式(5)で表される具体例を下記に示す。

【0037】

【化17】

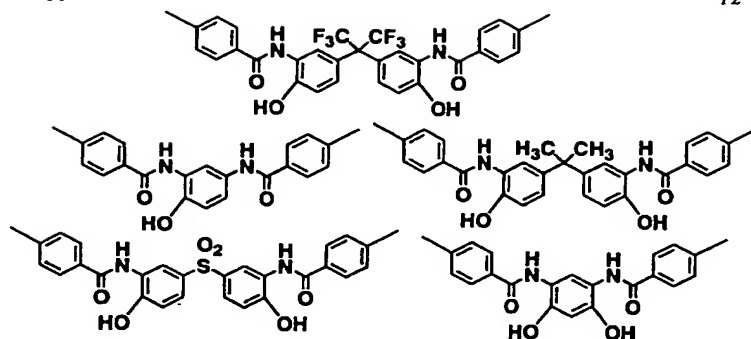


【0038】また、一般式(3)の $R^4$ (OH) $q$ が一般式(6)で表される具体例を下記に示す。

【0039】

【化18】

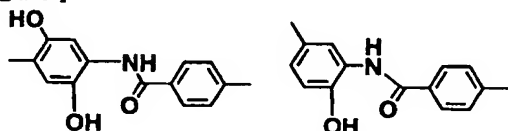




【0040】一般式 (3) の $R^4$  (OH)  $q$  が一般式 (7) で表される具体例を下記に示す。

【0041】

【化19】



【0042】一般式 (5) において、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ は炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性のために芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス (ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン基、ビス (ヒドロキシフェニル) プロパン基、ビス (ヒドロキシフェニル) スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。 $R^{12}$ は炭素数2～30までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性のためには芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。

【0043】一般式 (6) において、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ は炭素数2～20までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性のために芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。 $R^{15}$ は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性のた

めに芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス (ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン基、ビス (ヒドロキシフェニル) プロパン基、ビス (ヒドロキシフェニル) スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0044】一般式 (7) において $R^{17}$ は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性から芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。 $R^{18}$ は炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性のために芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス (ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン基、ビス (ヒドロキシフェニル) プロパン基、ビス (ヒドロキシフェニル) スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0045】また、1～40モル%の範囲の、他のジアミン成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス (トリフルオロメチル) ベンチジン、ビス (アミノフェノキシフェニル) プロパン、ビス (アミノフェノキシフェニル) スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などを挙げるることができる。こ

13

のような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス（トリフルオロメチル）ベンチジン、ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン、ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物など、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。このようなジアミン成分を40モル%より多く共重合すると得られるポリマーの耐熱性が低下する。

【0046】一般式（3）の $R^5$ は水素、または炭素数1～20の有機基を表している。得られるボジ型感光性樹脂前駆体溶液の安定性からは、 $R^5$ は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液の溶解性より見ると水素が好ましい。本発明においては、水素原子とアルキル基を混在させることができる。この $R^5$ の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有したボジ型感光性樹脂前駆体組成物を得ることができる。好ましい範囲は、 $R^5$ の10%～90%が水素原子であることである。 $R^5$ の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。以上より $R^5$ は、好ましくは炭素数1～16までの炭化水素基を少なくとも1つ以上含有し、その他は水素原子であることがよい。

【0047】また一般式（3）の $m$ はカルボキシル基の数を示しており、0～2までの整数を示している。一般式（3）の $n$ は本発明のポリマーの構造単位の繰返し数を示しており、10～100000の範囲であることが好ましい。

【0048】ポリアミド酸と類似の耐熱性高分子前駆体としてポリヒドロキシアミドをポリアミド酸の代わりに使用することも出来る。このようなポリヒドロキシアミドの製造方法としては、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させることで得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの3級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下するなどがある。

【0049】ポリヒドロキシアミドを使用する場合、ポリヒドロキシアミドの溶液にナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのような感光剤を加えることで、紫外線で露光した部分をアルカリ水溶液で除去できるボジ型の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を得ることが出来る。

【0050】さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で一般式（3）の $R^3$ 、 $R^4$ にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（3-

14

アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ $p$ -アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどを1～10モル%共重合したものなどがあげられる本発明の（a）成分のうち、ポリマー主鎖内部にアルカリ可溶性基を有するものは、一般式（3）で表される構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式（3）で表される構造単位を90モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマーの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0051】本発明の上記一般式（3）で表されるポリマーは公知の方法により合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成することができる。

【0052】本発明における上記一般式（8）～（11）は、ポリマー主鎖末端にポリアミド酸由来のカルボキシル基以外のアルカリ可溶性基を有するものに属する。

【0053】上記一般式（8）～（11）中、 $R^{19}$ は酸二無水物の構造成分を表しており、この酸二無水物は芳香族環又は脂肪族環を含有する4価の有機基であり、なかでも炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。

【0054】酸二無水物としては具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2'-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1, 1'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1, 1'-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラ

カルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族のテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらのうち、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0055】上記一般式 (8) ~ (11) の $R^{20}$ は、ジアミンの構成成分を表しており、このジアミンとしては、芳香族環又は脂肪族環を含有する2~4価の有機基を表し、中でも炭素原子数5~40の有機基が好ましい。

【0056】ジアミンの具体的な例としては、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス (4-アミノフェノキシフェニル) スルホン、ビス (3-アミノフェノキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} エーテル、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミ

ノビフェニル、2, 2'-ジ (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

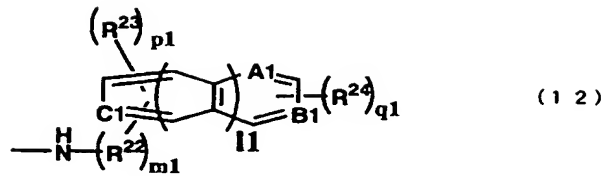
【0057】これらのうち、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン等が好ましい。特に好ましくは3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼンである。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0058】一般式 (8) ~ (11) の $R^{21}$ は水素、または炭素数1~20の有機基を表している。得られるポジ型感光性樹脂前駆体溶液の安定性からは、 $R^{21}$ は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液の溶解性より見ると水素が好ましい。本発明においては、水素原子とアルキル基を混在させることができる。この $R^{21}$ の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有したポジ型感光性樹脂前駆体組成物を得ることができる。好ましい範囲は、 $R^{21}$ の10%~90%が水素原子であることである。また $R^{21}$ の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。以上より $R^{21}$ は、炭素数1~16までの炭化水素基を少なくとも1つ以上含有し、その他は水素原子であることがより好ましい。

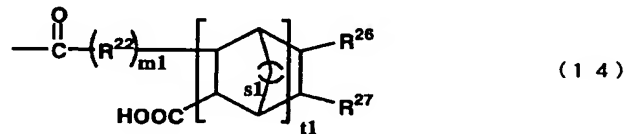
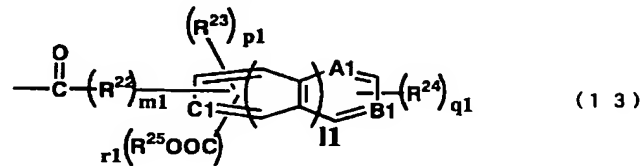
【0059】一般式 (8)、一般式 (9) の構成成分である-NH- ( $R^{22}$ ) -Xは、下記一般式 (12) で示されることが好ましく、これらは、末端封止剤である1級モノアミンに由来する成分である。Xは、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基より選ばれる基を少なくとも一つ有する2から8価の有機基が好ましく、さらに好ましくは、フェノール性水酸基、チオール基より選ばれる基を少なくとも一つ有する2から8価の有機基が好ましい。

【0060】

【化20】



【0061】また、一般式(10)、一般式(11)の構造成分である $\text{—CO—(R}^{22}\text{)}_{m1}\text{—Y}$ は、一般式(12)、一般式(13)で示されることが好ましく、これらは、末端封止剤である酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物から選ばれるものに由来する成分である。Yはカルボキシル基、\*



【0063】一般式(12)、一般式(13)、一般式(14)中、 $\text{R}^{22}$ は $\text{—CR}^{28}\text{R}^{29}\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{O—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{SO}_2\text{—}$ より選ばれる2価の基を示し、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ は水素原子、水酸基、炭素数1から10までの炭化水素基より選ばれる1価の基を示す。 $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数1から10までの炭化水素基より選ばれる1価の基を示す。なかでも水素原子、炭素数1から4の炭化水素基が好ましく、特に好ましくは水素原子、メチル基、 $t$ -ブチル基である。 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ は、水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基より選ばれる1価の基、あるいは、 $\text{R}^{26}$ と $\text{R}^{27}$ が直接結合した環構造を示す(例えばナジミド環等)。また、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ は水素原子、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、炭素数1から10までの炭化水素基より選ばれ、少なくとも一つは水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基を示す。 $\text{A1}$ 、 $\text{B1}$ 、 $\text{C1}$ は炭素原子、または窒素原子であり、各々同じでも異なってもよい。 $m1$ は0から10まで整数であり、好ましくは0から4の整数である。 $l1$ は0または1であり、好ましくは0である。 $p1$ は0または1であり、好ましくは0である。 $q1$ は1~3までの整数であり、好ましくは1及び2である。 $r1$ 、 $s1$ 、 $t1$ は0または1である。

【0064】一般式(12)に関する1級モノアミンとは、具体的には、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、4-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレ

\*フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基より選ばれる基を少なくとも一つ有する2から8価の有機基が好ましく、さらに好ましくはフェノール性水酸基、チオール基より選ばれる基を少なくとも一つ有する2から8価の有機基が好ましい。また一般式(10)、一般式(11)を構成するYは一般式(13)で表される末端封止基のみ、一般式(14)で表される末端封止基のみ、一般式(13)、一般式(14)の両方を含むものいずれであってもよい。

【0062】

【化21】

ン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-8-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-4-アミノナフタレン、1-カルボキシ-3-アミノナフタレン、1-カルボキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-カルボキシナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-4-アミノナフタレン、2-カルボキシ-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-カルボキシナフタレン、2-アミノニコチン酸、4-アミノニコチン酸、5-アミノニコチン酸、6-アミノニコチン酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、3-アミノ- $\alpha$ -トルイック酸、アメライド、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2

ーアミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、5-アミノ-8-メルカプトキノリン、4-アミノ-8-メルカプトキノリン、1-メルカプト-8-アミノナフタレン、1-メルカプト-7-アミノナフタレン、1-メルカプト-6-アミノナフタレン、1-メルカプト-5-アミノナフタレン、1-メルカプト-4-アミノナフタレン、1-メルカプト-3-アミノナフタレン、1-メルカプト-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-メルカプトナフタレン、2-メルカプト-7-アミノナフタレン、2-メルカプト-6-アミノナフタレン、2-メルカプト-5-アミノナフタレン、2-メルカプト-4-アミノナフタレン、2-メルカプト-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-メルカプトナフタレン、3-アミノ-4, 6-ジメルカプトピリミジン、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール等が挙げられる。

【0065】これらのうち、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール等が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0066】一般式(13)及び一般式(14)に関する酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物の具体例は、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、2-カルボキシフェノール、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、2-カルボキシチオフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-8-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-ヒドロ

キシ-4-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-3-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-8-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-4-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-3-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-2-カルボキシナフタレン、2-カルボキシベンゼンスルホン酸、3-カルボキシベンゼンスルホン酸等のモノカルボン酸類及びこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物及び、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、3-ヒドロキシフタル酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、1, 2-ジカルボキシナフタレン、1, 3-ジカルボキシナフタレン、1, 4-ジカルボキシナフタレン、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 6-ジカルボキシナフタレン、1, 7-ジカルボキシナフタレン、1, 8-ジカルボキシナフタレン、2, 3-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシナフタレン、2, 7-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物、が挙げられる。

【0067】これらのうち、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸等のモノカルボン酸類及びこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物及びテレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 6-ジカルボキシナフタレン、1, 7-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物等が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用

される。一般式(12)で表される成分(一般式

(8)、(9)のX成分)の導入割合は、その元成分である末端封止剤の1級モノアミン成分で換算すると、全アミン成分に対して、0.1~60モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは5~50モル%である。

【0068】一般式(13)や一般式(14)で表される成分(一般式(10)、(11)のY成分)の導入割合は、その元成分である末端封止剤の酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物成分で換算すると、ジアミン成分に対して、0.1~60モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは5~55モル%である。

【0069】一般式(8)及び一般式(9)または一般式(10)及び一般式(11)のnnは本発明のポリマーの構造単位の繰返し数を示しており、10~100000の範囲であることが好ましい。

【0070】さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でR<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したものなどがあげられる。

【0071】本発明の(a)成分ポリマーのうち、ポリマー主鎖末端にアルカリ可溶性基を有するものは、一般式(8)および/または一般式(9)、あるいは一般式(10)および/または一般式(11)で表される構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式(8)および/または一般式(9)、あるいは一般式(10)および/または一般式(11)で表される構造単位を50モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマーの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0072】本発明の上記一般式(8)~(11)で表される(a)成分ポリマーは、ジアミンの一部をモノアミンである末端封止剤に置き換えてまたは、酸二無水物を、モノカルボン酸、酸無水物、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物である末端封止剤に置き換えて、公知の方法を利用して合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸2無水物とジアミン化合物(一部をモノアミンである末端封止剤に置換)を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物(一部を酸無水物またはモノ酸クロリド化合物あるいはモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換)とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン(一部をモノアミンである末端封止剤に置換)と縮合剤の存在下で

反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン(一部をモノアミンである末端封止剤に置換)と反応させる方法などの方法を利用して合成することができる。

【0073】また、ポリマー中に導入された、本発明に使用の末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリマーを、酸性溶液に溶解し、ポリマーの構成単位であるアミン成分と酸無水成分に分解、これをガスクロマトグラフィー(GC)や、NMR測定することにより、本発明に使用の末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリマー成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)や赤外スペクトル及びC13NMRスペクトル測定でも、容易に検出可能である。

【0074】本発明の(a)成分のポリマーは、上記一般式(3)、一般式(8)~(11)で表される構造単位を主成分としており、これらのうち、好ましくは、上記一般式(3)で表される構造単位を主成分としているものである。また、特に好ましくは、一般式(3)で表される構造単位を含有しかつ、一般式(8)~(11)で表される構造単位から選ばれる1種以上を含有する構造単位を主成分とするものである。

【0075】この場合、一般式(3)表される構造単位と、一般式(8)~(11)で表される構造単位は共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式(3)で表される単位を1モル%以上含有していることが好ましく、特に好ましくは、5モル%以上である。

【0076】本発明で使用される一般式(1)で表される基を含有する熱架橋性化合物(b)としては、たとえば、上記有機基を1つ有するものとしてML-26X、ML-24X、ML-236TMP、4-メチロール3M6C、ML-MC、ML-TBC(商品名、本州化学工業(株)製)等、2つ有するものとしてDM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP(商品名、旭有機材工業(株)製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、ジメチロール-Bis-C、ジメチロール-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTTPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP(商品名、本州化学工業(株)製)、“ニカラック”MX-290(商品名、(株)三和ケミカル製)、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール等、3つ有するものとしてTriML-P、TriML-35XL、TriM

L-Tri s CR-HAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) 等、4つ有するものとしてTM-BIP-A (商品名、旭有機材工業 (株) 製)、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP (商品名、本州化学工業 (株) 製)、“ニカラック”MX-280、“ニカラック”MX-270 (商品名、(株) 三和ケミカル製) 等、6つ有するものとしてHML-TPPHBA、HML-TPHAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) が挙げられる。

【0077】これらのうち、本発明では一般式(1)で表される基を少なくとも2つ含有するものが好ましく、特に好ましくは、2つ有するものとして46DMOC、46DMOEP (商品名、旭有機材工業 (株) 製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTri s PC (商品名、本州化学工業 (株) 製)、“ニカラック”MX-290 (商品名、(株) 三和ケミカル製)、2,6-ジメトキシメチル-4-t-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール等、3つ有するものとしてTriML-P、TriML-35XL (商品名、本州化学工業 (株) 製) 等、4つ有するものとしてTM-BIP-A (商品名、旭有機材工業 (株) 製)、TML-BP、T\*

\*ML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP (商品名、本州化学工業 (株) 製)、“ニカラック”MX-280、“ニカラック”MX-270 (商品名、(株) 三和ケミカル製) 等、6つ有するものとしてHML-TPPHBA、HML-TPHAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。また、さらに好ましくは上記一般式(2)で表される基を有する化合物である“ニカラック”MX-280、“ニカラック”MX-270 (商品名、(株) 三和ケミカル製) 等が挙げられる。

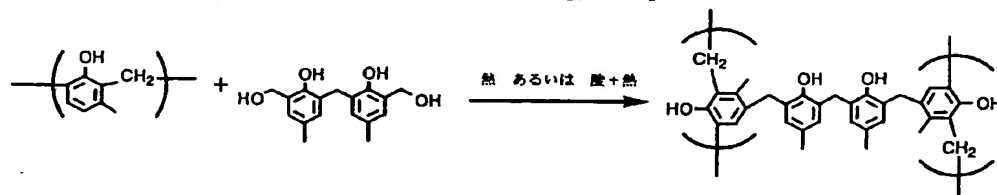
【0078】これらの熱架橋化合物を添加することで、得られる樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像ができ、加えて、キュア後の収縮率が少なくなる。

【0079】特に熱架橋化合物が一般式(2)で表される基を含有する化合物の場合、芳香族の熱架橋化合物と比較して、露光波長の光に対して吸収がきわめて小さく、それ故、露光すると感光剤の感光効率が上がり、容易にアルカリ現像液に溶解するようになり、短時間で現像ができる。また、脂肪族系に比較して脂環式系であるために耐熱性に優れる。

【0080】これら架橋性化合物は、以下のように、ベンゼン環に直接付加する反応機構によって架橋する。

【0081】

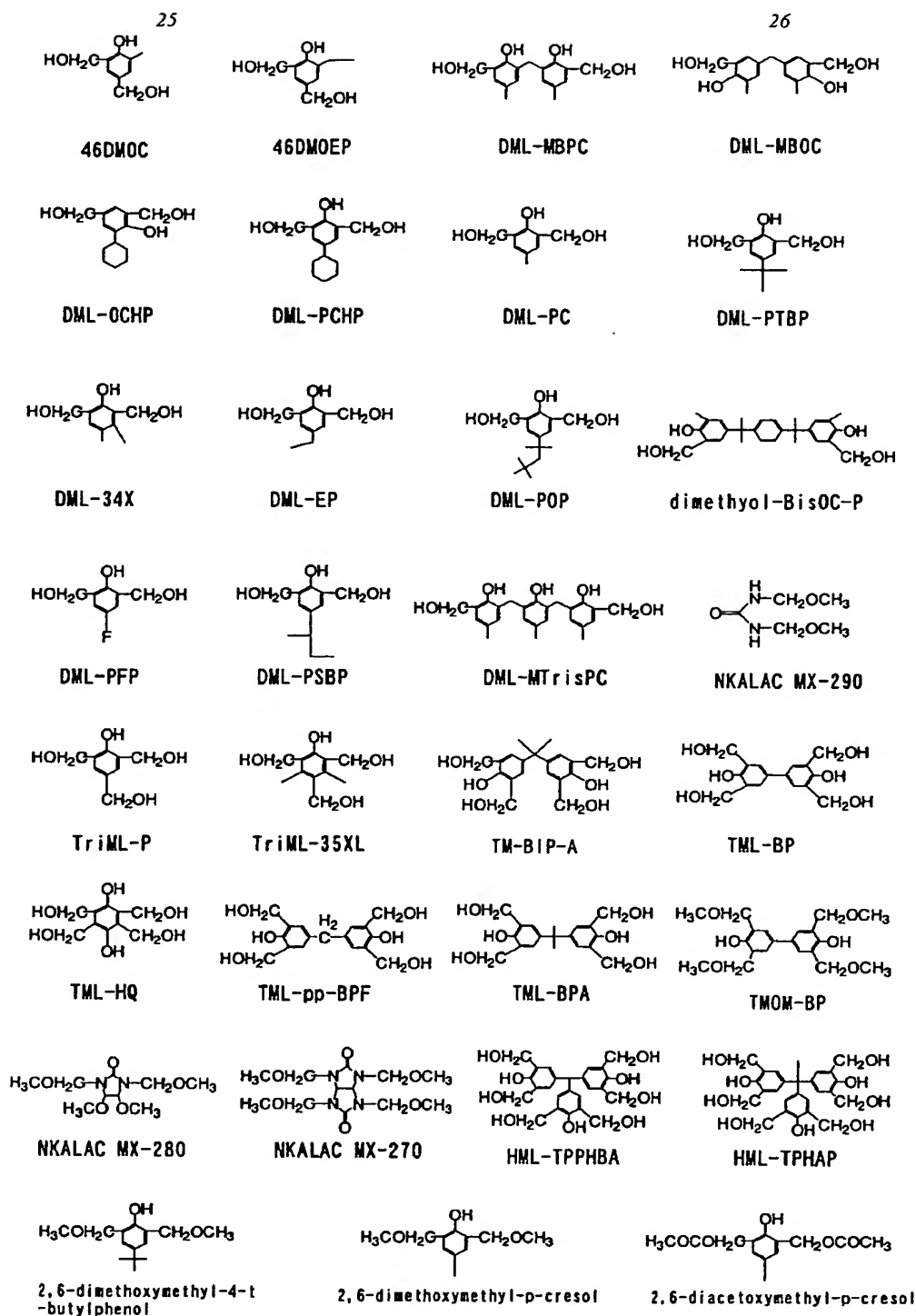
【化22】



【0082】下記に本発明で使用するのに特に好ましい代表的な熱架橋性化合物の構造を示した。

【0083】

【化23】



【0084】このような熱架橋性化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは0.5から50重量部であり、さらに好ましくは3から40重量部の範囲である。

【0085】本発明に添加される(c)のエステル化したキノンジアド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアドのスルホン酸がエステルで結合した化合物が好ましい。ここで用いられ

るフェノール性水酸基を有する化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、



DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TrisML-P、TrisML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（商品名、本州化学工業（株）製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（商品名、旭有機材工業

（株）製）、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、メチレンビスフェノール、BisP-AP（商品名、本州化学工業

（株）製）などの化合物に4-ナフトキノンジアジドスルホン酸あるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル結合で導入したものが好ましいものとして例示することが出来るが、これ以外の化合物を使用することもできる。

【0086】また、本発明で用いるナフトキノンジアジド化合物の分子量が1000より大きくなると、その後の熱処理においてナフトキノンジアジド化合物が十分に熱分解しないために、得られる膜の耐熱性が低下する、機械特性が低下する、接着性が低下するなどの問題が生じる可能性がある。このような観点より見ると、好ましいナフトキノンジアジド化合物の分子量は1000以下であり、より好ましくは800以下である。また同様にして好ましい分子量の下限は300以上、より好ましくは350以上である。このようなナフトキノンジアジド化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1から50重量部である。

【0087】本発明においては、4-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物のどちらも好ましく使用することが出来るが、露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホン、エステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホン基、5-ナフトキノンジアジドスルホン基を併用した、ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物を得ることもできるし、4-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物を混合して使用することもできる。

【0088】本発明のナフトキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、キノンジアジド

スルホン酸化合物とのエステル化反応によって、合成することが可能であって、公知の方法により合成することができる。

【0089】このようなナフトキノンジアジドを使用することで解像度、感度、残膜率が向上する。

【0090】また、必要に応じて上記、感光性耐熱性前駆体組成物の感度を向上させる目的で、フェノール性水酸基を有する化合物を添加することができる。

【0091】このフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA（テトラキSP-DO-BPA）、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP（商品名、本州化学工業（株）製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）が挙げられる。

【0092】これらのうち、本発明の好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-Fである。このフェノール性水酸基を有する化合物を添加することで、得られる樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。

【0093】このようなフェノール性水酸基を有する化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対し

て、好ましくは1から50重量部であり、さらに好ましくは3から40重量部の範囲である。さらに、必要に応じて上記、感光性耐熱性前駆体組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。また、2酸化ケイ素、2酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0094】また、シリコンウエハーなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスに0.5から10重量%添加したり、下地基板をこのような薬液で前処理したりすることもできる。

【0095】ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して

0.5から10重量%添加する。  
【0096】基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させる。

【0097】しかしながら上記感光性耐熱性前駆体組成物はアルカリ水溶液に対する(a)成分の溶解を阻害する効果のある化合物として、オニウム塩、ジアリル化合物又はテトラアルキルアンモニウム塩等は含有してはいけない。これらを含有した場合、その後の熱処理でその化合物分解が起こり、酸または塩基が発生し、これが原因で膜が劣化し、得られる膜の耐熱性が低下する、機械特性が低下する、接着性が低下する等の問題が生じる可能性がある。

【0098】次に、本発明の感光性耐熱性前駆体組成物を用いて耐熱性樹脂パターンを形成する方法について説明する。

【0099】感光性耐熱性前駆体組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1

から150μmになるように塗布される。

【0100】次に感光性耐熱性前駆体組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性耐熱性前駆体組成物皮膜を得る。乾燥はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50度から150度の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0101】次に、この感光性耐熱性前駆体組成物皮膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いるのが好ましい。

【0102】耐熱性樹脂のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウム水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキサシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロクロン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。

【0103】現像後、200度から500度の温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130度、200度、350度で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より400度まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0104】本発明による感光性耐熱性前駆体組成物により形成した耐熱性樹脂皮膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途に用いられる。

【0105】また本発明の組成物を用いて表示装置に形成される絶縁層は、基板上に形成された第一電極と、前

記第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置に関するものであり、具体的には例えば、LCD、ECD、ELD、有機電界発光素子を用いた表示装置

(有機電界発光装置)などが該当する。有機電界発光装置とは、基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含む有機電界発光素子からなる表示装置である。

#### 【0106】

【実施例】以下実施例および技術をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物の評価は以下の方法により行った。

#### 【0107】感光性ポリイミド前駆体膜の作製

6インチシリコンウエハー上に、感光性耐熱性樹脂前駆体組成物(以下ワニスと呼ぶ)をプリベーク後の膜厚が7 $\mu$ mとなるように塗布し、ついでホットプレート(東京エレクトロン(株)製Mark-7)を用いて、120℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。

#### 【0108】膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造(株)製ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率1.64で測定を行った。

#### 露光

露光機(GCA社製i線ステッパーDSW-8000)に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光時間を変化させ(365nmの強度)でi線露光を行った。

#### 現像

東京エレクトロン(株)製Mark-7の現像装置を用い、50回転で水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を10秒間噴霧した。その後、0回転で60秒間静置し、400回転で水にてリンス処理、3000回転で10秒振り切り乾燥した。

#### 【0109】残膜率の算出

残膜率は以下の式に従って算出した。

残膜率(%) = 現像後の膜厚 ÷ プリベーク後の膜厚 × 100

#### 感度の算出

露光、現像後、50 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターン(1L/1S)を1対1の幅に形成する露光時間(以下、これを最適露光時間という)を求めた。

#### 解像度の算出

露光、現像後、50 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターン(1L/1S)を1対1の幅に形成する最適露光時間における最小のパターン寸法を解像度とした。

#### 【0110】収縮率の算出

作製された感光性ポリイミド前駆体膜を、光洋リンドバ

ーグ(株)製イナートオープンINH-21CDを用いて、窒素気流下(酸素濃度20ppm以下)、140℃で30分、その後350℃まで1時間で昇温して350℃で1時間熱処理をし、キュア膜を作製した。収縮率は以下の式に従って算出した。

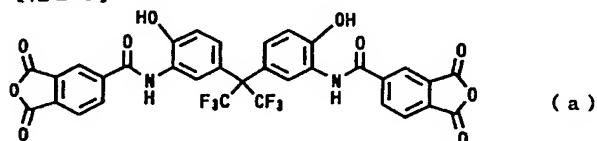
収縮率(%) = (プリベーク後の膜厚 - キュア後の膜厚) ÷ プリベーク後の膜厚 × 100。

#### 【0111】合成例1 ヒドロキシル基含有酸無水物(a)の合成

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAHF)18.3g(0.05モル)とアリルグリシジルエーテル34.2g(0.3モル)をガンマブチロラクトン(GBL)100gに溶解させ、-15℃に冷却した。ここにGBL50gに溶解させた無水トリメリット酸クロリド22.1g(0.11モル)を反応液の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、0℃で4時間反応させた。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン1lに投入して酸無水物(a)を得た。

#### 【0112】

#### 【化24】



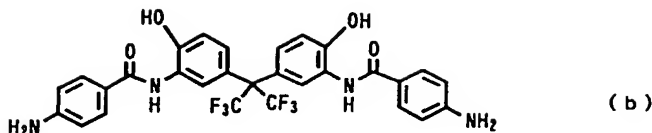
#### 【0113】合成例2 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物(b)の合成

BAHF18.3g(0.05モル)をアセトン100ml、プロピレンオキシド17.4g(0.3モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4g(0.11モル)をアセトン100mlに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50℃で真空乾燥した。

【0114】固体30gを300mlのステンレスオートクレープに入れ、メチルセルソルブ250mlに分散させ、5%パラジウム炭素を2g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物(b)を得た。得られた固体をそのまま反応に使用した。

#### 【0115】

#### 【化25】



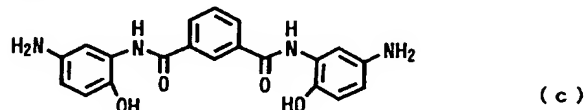
【0116】合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物(c)の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g(0.1モル)をアセトン50ml、プロピレンオキシド30g(0.34モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド11.2g(0.055モル)をアセトン60mlに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【0117】この沈殿をGBL200mlに溶解させて、5%パラジウム-炭素3gを加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに2時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過でパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、目的の化合物の結晶を得た。

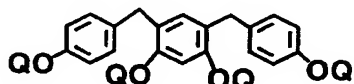
【0118】

【化26】



【0119】合成例4 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物(d)の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g(0.1モル)をアセトン100ml、プロピレンオキシド17.4g(0.3モル)に溶解させ、-15℃に冷却し\*



【0123】合成例6 キノンジアジド化合物(2)の合成

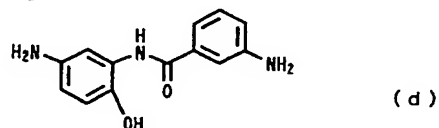
乾燥窒素気流下、TrisP-HAP(商品名、本州化学工業(株)製)、15.31g(0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド40.28g(0.15モル)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン15.18gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(2)を得た。

\*た。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4g

(0.11モル)をアセトン100mlに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例2と同様にして目的の化合物の結晶を得た。

【0120】

【化27】

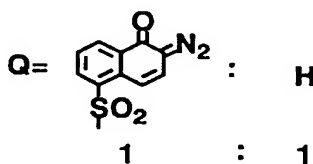


【0121】合成例5 キノンジアジド化合物(1)の合成

乾燥窒素気流下、BisRS-2P(商品名、本州化学工業(株)製)16.10g(0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド26.86g(0.1モル)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン10.12gを系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入させた。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、キノンジアジド化合物(1)を得た。

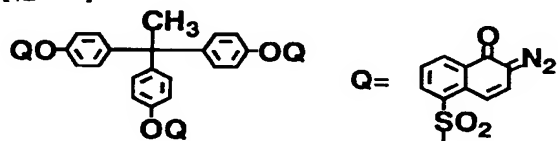
【0122】

【化28】



【0124】

【化29】

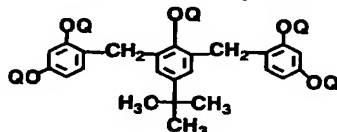


【0125】合成例7 キノンジアジド化合物(3)の合成

50 乾燥窒素気流下、BIR-PTBP(商品名、旭有機材

35

工業(株)製) 19.72 g (0.05モル)と4-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド26.86 g (0.1モル)を1,4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50 gと\*

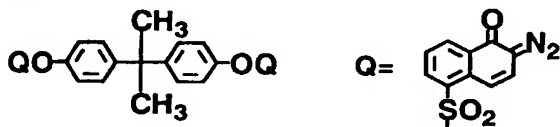


【0127】合成例8 キノンジアジド化合物(4)の 10 合成

乾燥窒素気流下、ビスフェノールA 11.41 g (0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド26.86 g (0.1モル)を1,4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50 gと混合させたトリエチルアミン10.12 gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(4)を得た。

【0128】

【化31】



【0129】合成例9 2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物のジエチルエステルジクロリド溶液(a)の合成

乾燥窒素気流下、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物35.54 g (0.08モル)、エチルアルコール36.9 g (0.8モル)を95℃6時間攪拌反応させた。余剰のエタノールを減圧下、留去して、ピロメリット酸ジエチルエステルを得た。ついで塩化チオニルを95.17 g (0.8モル)、テトラヒドロフラン(THF)70 gを仕込み40℃で3時間反応させた。つづいて、N-メチルピロピドン331 gを添加し、減圧により、余剰の塩化チオニル及びTHFを除去し、ピロメリット酸ジエチルエステルジクロリド溶液(b)376.86 g (0.08モル)を得た。

【0130】合成例10 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルジクロリド溶液(b)の合成の合成

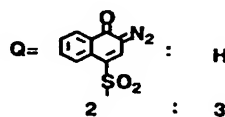
乾燥窒素気流下、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物25.78 g (0.08モル)、エタノール36.90 g (0.8モル)を95℃6時間攪拌反応させた。余剰のエタノールを減圧下、留去して、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルを得た。ついで塩化チオニルを95.17 g (0.8モル)、テトラヒドロフラン

36

\*混合させたトリエチルアミン10.12 gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(3)を得た。

【0126】

【化30】



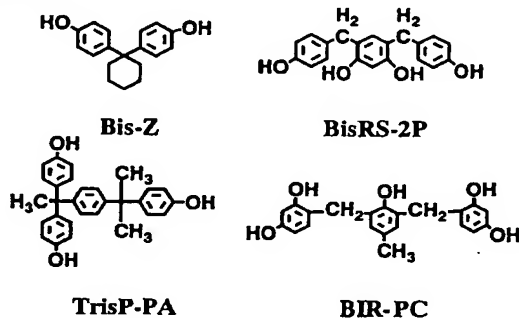
(THF)70 gを仕込み40℃で3時間反応させた。つづいて、N-メチルピロピドン200 gを添加し、減圧により、余剰の塩化チオニル及びTHFを除去し、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルジクロリド溶液(b)233.15 g (0.08モル)を得た。

【0131】各実施例、比較例に使用したフェノール性水酸基を有する化合物を下記に示した。

【0132】

【化32】

20



【0133】実施例1

乾燥窒素気流下、4,4'-ジアミノフェニルエーテル5.01 g (0.025モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24 g (0.005モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50 gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシ基含有酸無水物(a)21.4 g (0.03モル)をNMP14 gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール7.14 g (0.06モル)をNMP5 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。

【0134】得られた溶液40 gに合成例5で得られたキノンジアジド化合物(1)2 g、熱架橋性化合物"ニカラック"MX-270(商品名、(株)三和ケミカル製)1.2 gを加えて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスAを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、

収縮率について評価を行った。

#### 【0135】実施例2

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたヒドロキシル基含有ジアミン(b) 15.1 g (0.025モル) をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50 gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシ基含有酸無水物(a) 17.5 g (0.025モル) をピリジン30 gとともに加えて、60℃で6時間反応させた。反応終了後、溶液を水2 lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0136】このようにして得たポリマーの固体10 gを計り、合成例6で得られたキノンジアジド化合物

(2) 2 g、熱架橋性化合物DML-MBPC (商品名、本州化学工業(株)製) 2 g、Bis-Z (商品名、本州化学工業(株)製) 1.5 g、ビニルトリメトキシシラン1 gとをGBL 30 gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスBを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0137】実施例3

乾燥窒素気流下、合成例3で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物(c) 17 g (0.045モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24 g (0.005モル) をNMP 50 gに溶解させた。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物12.4 g (0.04モル) をNMP 21 gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。ここに無水マレイン酸0.98 g (0.01モル) を加え、50℃で2時間攪拌後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール14.7 g (0.1モル) をNMP 5 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。

【0138】得られた溶液30 gに合成例7で得られたキノンジアジド化合物(3) 1.6 g、熱架橋性化合物TML-HQ (商品名、本州化学工業(株)製) 1 gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスCを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0139】実施例4

乾燥窒素気流下、合成例4で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物(d) 6.08 g (0.025モル) と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.51 g (0.0225モル) と1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.62 g (0.0025モル) をNMP 70 gに溶解させた。ヒドロキシル

基含有酸無水物24.99 g (0.035モル)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物4.41 g (0.015モル) を室温でNMP 25 gとともに加え、そのまま室温で1時間、その後50℃で2時間攪拌した。ついで、グリシジルメチルエーテル17.6 g (0.2モル) をNMP 10 gで希釈した溶液を加え、70℃で6時間攪拌した。

【0140】このポリマー溶液40 gに合成例8で得られたキノンジアジド化合物(4) 2.5 g、熱架橋性化合物HML-TPHAP (商品名、本州化学工業(株)製) 1.5 gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスDを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0141】実施例5

実施例3で得られたポリマー溶液50 gに実施例1で用いたキノンジアジド化合物(1) 2.5 g、熱架橋性化合物ジメチロール-Bis-OC-P (商品名、本州化学工業(株)製) 2 g、Bis-RS-2P (商品名、本州化学工業(株)製) 2 gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスEを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0142】実施例6

実施例1で得られたポリマー溶液40 gに実施例2で用いたキノンジアジド化合物(2) 2 g、熱架橋性化合物DML-POP (商品名、本州化学工業(株)製) 2.5 g、Tris-P-PA (商品名、本州化学工業(株)製) 2.5 gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスFを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0143】実施例7

実施例4で得られたポリマー溶液40 gに実施例2で用いたキノンジアジド化合物(2) 2 g、熱架橋性化合物DML-MTrisPC (商品名、本州化学工業(株)製) 2 g、BIR-PC (商品名、旭有機材工業(株)製) 2.5 gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスGを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0144】実施例8

実施例4で得られたポリマー溶液40 gに実施例2で用いたキノンジアジド化合物(2) 2 g、熱架橋性化合物2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール1.5 g、BIR-PC (商品名、旭有機材工業(株)製)

1. 5 g を溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスHを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0145】実施例9

実施例3で得られた溶液30gに合成例7で得られたキノンジアジド化合物(3) 1.6g、熱架橋性化合物ML-26X(商品名、本州化学工業(株)製)2gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスIを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0146】実施例10

乾燥窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.89g(0.054mol)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.86g(0.007mol)、末端封止剤として、3-アミノフェノール(東京化成工業(株)製)2.05g(0.019mol)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)20gに溶解させた。ここにビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物23.27g(0.075mol)をNMP15gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール15.19g(0.127mol)をNMP4gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。続いてNMP46.0gを加え、これをポリマー溶液を得た。

【0147】得られたポリマー溶液に上記に示したナフトキノンジアジド化合物(1)7g、熱架橋性化合物として"ニカラック"MX-270(商品名、(株)三和ケミカル製)3.5g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBis-Z(商品名、本州化学工業(株)製)4gを加えて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスJを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

#### 【0148】実施例11

乾燥窒素気流下、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.14g(0.051mol)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.86g(0.0075mol)、末端封止剤として、4-アミノチオフェノール(東京化成工業(株)製)4.26g(0.034mol)、ピリジン11.93g(0.151mol)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50gに溶解させた。ここに、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物の

ジエチルエステルジクロリド溶液(a)358.03

(0.076mol)を、系内が10℃以上にならないように滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0149】このようにして得たポリマー固体10gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物(2)2.9g、熱架橋性化合物として、"ニカラック"MX-280(商品名、(株)三和ケミカル製)0.8g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBisRS-2P(商品名、本州化学工業(株)製)1.3g、ビニルトリメトキシシラン0.3gとをガンマブチロラクトン23gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスKを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

#### 【0150】実施例12

乾燥窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン3.97g(0.016mol)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.39g(0.0056mol)、ピリジン6.16g(0.078mol)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50gに溶解させ、室温で2時間反応した。ここに、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルジクロリド溶液(b)113.66g(0.039mol)を、系内が10℃以上にならないように滴下した。滴下後、室温で4時間攪拌した。つづいて、末端封止剤として、無水マレイン酸2.72g(0.0278mol)を添加し、50℃で3時間攪拌反応した。反応終了後、溶液を水2lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0151】このようにして得られたポリマーの固体10gに上記にしめしたナフトキノンジアジド化合物

(3)2g、熱架橋性化合物としてTMOM-BP(商品名、本州化学工業(株)製)0.42g、TrisP-PA(商品名、本州化学工業(株)製)1.0gをNMP22gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスLを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

#### 実施例13

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたヒドロキシル基含有ジアミン(b)2.13g(0.0035mol)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.18g(0.0505mol)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.86g(0.00



7モル)、末端封止剤として、3-アミノフェノール(東京化成工業(株)製) 2.05g(0.019モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50gに溶解させた。ここにビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物 23.27g(0.0705モル)をNMP 30gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 15.19g(0.127モル)をNMP 10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間10 攪拌した。反応終了後、溶液を水2lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0152】このようにして得たポリマーの固体10gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物

(1) 2g、熱架橋性化合物として、“ニカラック”MX-270(商品名、(株)三和ケミカル製) 2.0g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBIR-PC(商品名、旭有機材工業(株)製) 1.5g、ビニルトリメトキシシラン0.3gをGBL 30gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスMを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

#### 【0153】実施例14

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたヒドロキシル基含有ジアミン(b) 29.58g(0.0486モル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 1.09g(0.0054モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 1.86g(0.007モル)、末端封止剤として、3-アミノフェノール(東京化成工業(株)製) 2.05g(0.019モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50gに溶解させた。ここにビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物 23.27g(0.0705モル)をNMP 30gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 15.19g(0.127モル)をNMP 10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間40 攪拌した。反応終了後、溶液を水2lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0154】このようにして得たポリマーの固体10gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物

(1) 2g、熱架橋性化合物として、2,6-ジメトキシメチル-4-t-ブチルフェノール(商品名、本州化学工業(株)製) 2.0g、フェノール性水酸基を有する化合物としてTrisP-PA(商品名、本州化学工業(株)製) 1.5g、ビニルトリメトキシシラン0.3gとをGBL 30gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスNを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

【0155】実施例15  
実施例2で得られたポリマー固体5gを計り、実施例11で得られたポリマー固体5gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物(2) 2.9g、熱架橋性化合物として、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール 2.0g、フェノール性水酸基を有する化合物として4PC(商品名、旭有機材工業(株)製) 3.5g、ビニルトリメトキシシラン0.3gとをガンマブチロラクトン 30gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスPを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

#### 【0156】実施例16

乾燥窒素気流下、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 18.3g(0.05モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50g、グリシジルメチルエーテル 26.4g(0.3モル)に溶解させ、溶液の温度を-15℃まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド 7.38g(0.025モル)、イソフタル酸ジクロリド 5.08g(0.025モル)をGBL 25gに溶解させた溶液を内部の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、6時間、-15℃で攪拌を続けた。50

【0157】反応終了後、溶液を水3lに投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0158】このようにして得られたポリマー粉体10gにキノンジアジド化合物(2) 2.0g、熱架橋性化合物TM-BIP-A(商品名、旭有機材工業(株)製) 1gをNMP 30gに溶解させて感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物のワニスQを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0159】実施例17

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたヒドロキシル基含有ジアミン(b) 15.1g(0.025モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシル基含有酸無水物(a) 17.5g(0.025モル)をピリジン 30gとともに加えて、60℃で6時間反応させた。反応終了後、溶液を水2lに投入して、ポリマー固体の沈殿を



ろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0160】このようにして得たポリマーの固体 10 g を計り、合成例 6 で得られたキノンジアジド化合物

(2) 2 g、熱架橋性化合物”ニカラック”MX-280 (商品名、(株)三和ケミカル製) 2 g、Bis-Z (商品名、本州化学工業(株)製) 1.5 g、ビニルトリメトキシシラン 1 g とを GBL 30 g に溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス R を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0161】実施例 18

厚さ 1.1 mm の無アルカリガラス表面にスパッタリング蒸着法によって厚さ 130 nm の ITO 透明電極膜が形成されたガラス基板を 120×100 mm の大きさに切断した。ITO 基板上にフォトレジストを塗布して、通常の写真露光法による露光・現像によってパターニングした。ITO の不要部分をエッチングして除去した後、フォトレジストを除去することで、ITO 膜をストライプ形状にパターニングした。このストライプ状第一電極は 100 μm ピッチである。

【0162】次に、実施例 1 で得られたワニス A の濃度調整を NMP を用いて行い、スピンコート法により第一電極を形成した基板上に塗布し、ホットプレート上で 120℃で 3 分間プリベークした。この膜にフォトマスクを介して UV 露光した後、2.38% TMAH 水溶液で露光部分のみを溶解させることで現像し、純水でリンスした。得られたポリイミド前駆体パターンをクリーンオープン中の窒素雰囲気下で 170℃、30 分、さらに、320℃で 60 分加熱してキュアし、絶縁層を第一電極のエッジを覆うように形成した。絶縁層の厚さは約 1 μm であった。

【0163】次に、絶縁層を形成した基板を用いて有機電界発光装置の作製を行った。発光層を含む薄膜層は、抵抗線加熱方式による真空蒸着法によって形成した。基板有効エリア全面に蒸着して正孔輸送層を形成し、シャドーマスクを用いて発光層、第二電極のアルミニウムを形成した。

【0164】得られた上記基板を蒸着機から取り出し、基板と封止用ガラス板とを硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止した。このようにして ITO ストライプ状第一電極上に、パターニングされた発光層が形成され、第一電極と直交するようにストライプ状第二電極が配置された単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、良好な表示特性を得ることができた。絶縁層の境界部分で薄膜層や第二電極が、薄くなったり段切れを起こすようなこともなく、スムーズに成膜されたので、発光領域

内での輝度ムラは認められず、安定な発光が得られた。まだ断面は順テーパーになっていた。

#### 【0165】実施例 19

実施例 2 で得られたワニス B を用い、キュア条件を 230℃で 30 分にした他は、実施例 18 と同様にして、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラも認められず良好な表示特性を得ることができた。

#### 【0166】実施例 20

実施例 5 で得られたワニス E を用い、キュア条件を 230℃で 30 分にした他は、実施例 18 と同様にして、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラも認められず良好な表示特性を得ることができた。

#### 【0167】実施例 21

実施例 8 で得られたワニス H を用い、キュア条件を 250℃で 30 分にした他は、実施例 18 と同様にして、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラも認められず良好な表示特性を得ることができた。

#### 【0168】実施例 22

実施例 17 で得られたワニス R を用い、キュア条件を 230℃で 30 分にした他は、実施例 18 と同様にして、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラも認められず良好な表示特性を得ることができた。

#### 【0169】実施例 23

実施例 10 で得られたワニス J を用い、キュア条件を 250℃で 30 分にした他は、実施例 18 と同様にして、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラも認められず良好な表示特性を得ることができた。

#### 【0170】実施例 24

実施例 13 で得られたワニス M を用い、キュア条件を 230℃で 60 分にした他は、実施例 18 と同様にして、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラも認められず良好な表示特性を得ることができた。

#### 【0171】実施例 25

キュア条件をオープンの空気雰囲気中で 230℃で 30 分加熱、絶縁層の厚さを 3 μm にした以外は実施例 18 と同様の方法で、第一電極を形成した基板上に感光性ポリイミドからなる絶縁層を形成した。体積抵抗率は少なくとも  $5 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$  あることを確認した。絶縁層の境界部分の断面は、順テーパー形状であり、テーパー角度は約 45°であった。また、絶縁層の赤外吸収スペクトルを反射配置で測定したところ、1780  $\text{cm}^{-1}$  付近、1377  $\text{cm}^{-1}$  付近にポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピークが検出された。

【0172】次に、絶縁層を形成した基板を用いて有機

電界発光装置の作製を行った。絶縁層を形成したガラス基板上に、酸素プラズマまたはUV照射処理をした。その後、アルコールに溶解した正孔注入材料または正孔輸送材料を、基板上にスピンコートして製膜した。オープンを用いて、200℃で30分の加熱を行った。

【0173】さらに、インクジェット法を用いて、トルエンに溶解した有機発光材料（赤色、青色、緑色の各材料）を各開口部にパターン塗布した。オープンを用いて、80℃で30分の加熱を行った。最後に、実施例18と同様の方法で、第二電極を形成し、封止を行った。

【0174】このようにして幅80μm、ピッチ100μm、本数816本のITOストライプ状第一電極上に、パターンニングされた緑色発光層、赤色発光層および青色発光層が形成され、第一電極と直交するように幅250μm、ピッチ300μmのストライプ状第二電極が200本配置された単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。赤、緑、青の3つの発光領域が1画素を形成するので、本発光装置は300μmピッチで272×200画素を有する。絶縁層が第一電極を露出せしめる部分のみが発光するので、1つの発光領域は幅70μm、長さ250μmの長方形である。

【0175】本表示装置を線順次駆動したところ、良好な表示特性を得ることができた。第一電極のエッジ部分が絶縁層で覆われているために、電界集中による短絡は認められなかった。また、断面が順テーパ形状であることから、絶縁層の境界部分で薄膜層や第二電極が、薄くなったり段切れを起こすようなこともなく、スムーズに成膜されたので、発光領域内での輝度ムラは認められず、安定な発光が得られた。また、耐久性試験として、85℃で250時間保持した後の発光特性を評価したところ、初期と比べて発光領域が小さくなることなく良好な発光を示した。

#### 【0176】実施例26

スイッチング素子を有する基板（TFT基板）の平坦化膜上に、平坦化膜上にあるソース・ドレイン電極に接触した、所望のパターンのITO電極（画素）を設けた。

【0177】本基板を用いて、実施例25と同様に、絶縁層、正孔注入材料または正孔輸送材料、発光材料、第二電極を形成し、封止を行った。

【0178】本表示装置をアクティブマトリクス方式で駆動したところ、良好な表示特性を得ることができた。第一電極のエッジ部分が絶縁層で覆われているために、電界集中による短絡は認められなかった。また、断面が順テーパ形状であることから、絶縁層の境界部分で薄膜層や第二電極が、薄くなったり段切れを起こすようなこともなく、スムーズに成膜されたので、発光領域内での輝度ムラは認められず、安定な発光が得られた。また、耐久性試験として、85℃で250時間保持した後の発光特性を評価したところ、初期と比べて発光領域が小さくなることなく良好な発光を示した。

#### 【0179】比較例1

実施例1と同様に合成したポリイミド前駆体溶液40gに実施例1で用いたキノンジアジド化合物（1）2.0gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスA1を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0180】比較例2

実施例1と同様に合成したポリイミド前駆体溶液40gに実施例1で用いたキノンジアジド化合物（1）2g、TrisP-PA（商品名、本州化学工業（株）製）1gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスA2を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0181】比較例3

実施例3と同様に合成したポリイミド前駆体溶液30gに実施例3で用いたキノンジアジド化合物（3）1.6g、BisP-AP（商品名、本州化学工業（株）製）0.8gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスA3を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0182】比較例4

実施例4で得られたポリマー溶液40gに実施例2で用いたキノンジアジド化合物（2）2g、本発明とは異なる熱架橋性化合物メラミン1.0g、BIR-PC（商品名、旭有機材工業（株）製）1.0gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスA4を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハー上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度、収縮率について評価を行った。

#### 【0183】比較例5

実施例10の熱架橋性化合物を用いない他は、実施例10と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスA5を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

#### 【0184】比較例6

実施例13の熱架橋性化合物を用いない他は、実施例13と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスA6を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、ワニスの感度、残膜率、解像度について評価を行った。

## 【0185】比較例7

実施例15の熱架橋性化合物を用いない他は、実施例15と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスA7を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、

## 比較例8

比較例1で得られたワニスA1を用いて、キュア条件を300℃で60分にした他は、実施例18と同様にし、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラは認められなかったが、発光表示部のエッジ部に発光ムラが多数認められ、良好な表示特性を得ることができなかった。

## 【0186】比較例9

比較例2で得られたワニスA2を用いて、キュア条件を230℃で30分にした他は、実施例18と同様にし、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラは認められなかったが、発光表示部のエッジ部に発光ムラが多数認められ、良好な表示特性を得ることができなかった。

## 【0187】比較例10

比較例4で得られたワニスA4を用いて、キュア条件を250℃で30分にした他は、実施例18と同様にし、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラは認められなかったが、発光表示部のエッジ部に発光ムラが多数認められ、良好な表示特性を得ることができなかった。

## 【0188】比較例11

比較例5で得られたワニスA5を用いて、キュア条件を250℃で30分にした他は、実施例18と同様にし、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラは認められなかったが、発光表示部のエッジ部に発光ムラが多数認められ、良好な表示特性を得ることができなかった。

## 【0189】比較例12

比較例6で得られたワニスA6を用いて、キュア条件を230℃で30分にした他は、実施例18と同様にし、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラは認められなかったが、発光表示部のエッジ部に発光ムラが多数認められ、良好な表示特性を得ることができなかった。

## 【0190】比較例13

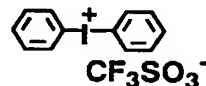
比較例7で得られたワニスA7を用いて、キュア条件を230℃で30分にした他は、実施例18と同様にし、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラは認められなかったが、発光表示部のエッジ部に発光ムラが多数認められ、良好な表示特性を得ることができなかった。

## 【0191】比較例14

実施例1と同様に合成したポリイミド前駆体溶液40gに実施例1で用いたキノンジアド化合物(1)2.0g、オニウム塩であるDPI-TF(商品名、東洋合成工業(株)社製)0.5gを溶解させて得られたワニスA8を用いて、キュア条件を250℃で30分にした他は、実施例18と同様にし、単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。本表示装置を線順次駆動したところ、輝度ムラが認められかつ、発光表示部のエッジ部に発光ムラが多数認められ、良好な表示特性を得ることができなかった。

## 【0192】

## 【化33】



DPI-TF

【0193】実施例1～17、比較例1～7の評価結果については以下の表1に示した。

## 【0194】

## 【表1】

表1

	熱架橋性化合物	ポリマーの末端基	フェノール性低分子化合物	ワニス	感度 (msec)	残膜率 (%)	解像度 (μm)	収縮率 (%)
実施例1	ニラックMX-270	無し	無し	A	900	90	10	27
実施例2	DWL-MBPC	無し	Bis-Z	B	950	90	10	25
実施例3	DWL-HQ	無し	無し	C	850	89	10	24
実施例4	HML-TPHAP	無し	無し	D	1000	90	10	23
実施例5	ジメチル-ル-BisOC-P	無し	BisRS-2P	E	950	89	10	28
実施例6	DWL-POP	無し	TrisP-PA	F	950	91	10	28
実施例7	DWL-MTrisPC	無し	BIR-PC	G	1000	90	10	28
実施例8	2,6-ジメチル-ル-p-クレゾール	無し	BIR-PC	H	1000	87	10	23
実施例9	ML-26X	無し	無し	I	950	87	10	33
実施例10	ニラックMX-270	3-アミノフェノール	Bis-Z	J	950	90	10	24
実施例11	ニラックMX-280	4-アミノフェノール	Bis-Z	K	850	89	10	25
実施例12	TMON-8P	無水マレイン酸	TrisP-PA	L	850	89	10	23
実施例13	ニラックMX-270	3-アミノフェノール	BIR-PC	M	800	90	10	24
実施例14	2,6-ジメチル-ル-4-t-ブチルフェノール	3-アミノフェノール	TrisP-PA	N	650	88	10	25
実施例15	2,6-ジメチル-ル-p-クレゾール	4-アミノフェノール	4PC	P	750	88	10	23
実施例16	TM-BIP-A	無し	無し	Q	1050	87	10	25
実施例17	ニラックMX-280	無し	Bis-Z	R	750	87	10	25
比較例1	無し	無し	無し	A1	1800	85	30	38
比較例2	無し	無し	TrisP-PA	A2	1600	85	20	40
比較例3	無し	無し	BisP-AP	A3	1550	84	20	40
比較例4	メラミン	無し	BIR-PC	A4	1500	84	20	33
比較例5	無し	3-アミノフェノール	Bis-Z	A5	1400	84	20	40
比較例6	無し	3-アミノフェノール	BIR-PC	A6	1400	84	20	40
比較例7	無し	4-アミノフェノール	4PC	A7	1400	84	20	40

【0195】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリ水溶液で現像でき、解像度、感度に優れ、なかでも未露光部の膜減りが小さく（残膜率が小さく）、さらにキュア後の収縮率

が小さいという優れたポジ型の感光性樹脂前駆体組成物を得ることができ、得られた組成物は特に、半導体素子の保護膜、層間絶縁膜、ディスプレイの絶縁層に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 21/312

識別記号

FI

H01L 21/30

テマコード (参考)

502R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC01 AD03  
BE01 CB25 CB26 CB45 CB52  
CC20 FA03 FA17 FA29  
4J043 PA04 PA19 PB03 PB04 PB23  
PB24 PC025 PC065 PC145  
PC205 QB15 QB26 QB32  
RA06 SA05 SA06 SA54 SA62  
SA71 SA82 SA83 SB01 SB02  
TA02 TA12 TA14 TA21 TA22  
TA32 TA72 TA75 TA76 UA032  
UA041 UA042 UA121 UA122  
UA131 UA132 UA141 UA151  
UA261 UA361 UA381 UA762  
UB011 UB012 UB021 UB022  
UB061 UB062 UB122 UB131  
UB141 UB152 UB221 UB231  
UB232 UB301 UB302 UB401  
UB402 VA011 VA012 VA021  
VA022 VA051 VA052 VA061  
VA062 VA071 VA081 VA082  
XB06 XB07 XB09 ZA02 ZA12  
ZA21 ZA51 ZB22  
5F058 AA10 AC02 AF04 AG01 AH02  
AH03